BEITRÄGE

zur

Trennung und Bestimmung der Glieder der gesättigten Fettsäurereihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität

vorgelegt am 12. Juli 1897 von

Sigmund Holzmann

aus Schäftlarn.

ACAD. LMGD. BAT. BIBL.

BERLIN C.

Druck von Denter & Nicolas.

Meiner lieben Mutter

und

dem Andenken meines teuren Vaters

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0127

Beiträge zur Trennung und Bestimmung der Glieder der gesättigten Fettsäurereihe.

Von Dr. Sigmund Holzmann.

I.

Die bei der Untersuchung und Charakterisierung der Fette seither in Anwendung gezogenen Untersuchungsmethoden, von Chevreul, Heintz, Benedict und Anderen ausgearbeitet und verbessert, konnten niemals vollkommen befriedigen, da die wissenschaftlichen Grundlagen dieser Methoden, welche bekanntlich teils auf die verschiedene Flüchtigkeit der einzelnen Glieder der Fettsäurereihe, teils auf die verschiedene Löslichkeit der Baryum- und Magnesiumsalze dieser Säuren begründet sind (fraktionierte Fällung) nicht absolut zuverlässig erscheinen.

In dieser Richtung zur Klärung und zum weiteren Ausbau dieser Frage einen Beitrag zu liefern, wurde von mir auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Hofrat Prof. Dr. Hilger, eine Versuchsreihe unternommen, welche den Zweck hatte, in erster Linie die Charakteristik der Barytsalze und deren zweckmässige Darstellungsweise sicher festzustellen, die Löslichkeitsverhältnisse der Alkalisalze dieser Säuren in verschiedenen Lösungsmitteln zu studieren, ferner zu konstatieren, ob das Prinzip der fraktionierten Destillation für die Bestimmung und Trennung der flüchtigen Fettsäuren etwa geeignet erscheint, schliesslich auch einige Aethylester einiger höherer Glieder zu berücksichtigen.

Die Glieder der Fettsäurereihe, welche bei diesen Studien in Betracht kamen, waren folgende: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure (norm. sog. Gärungscapronsäure), Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Cerotinsäure.

Das angewandte Säurematerial, bezogen teils von A. Kahlbaum in Berlin, teils von Bender und Hobein in München, befriedigte in Bezug auf Reinheit in vollem Mafse. Es folgen zunächst die Siede-

und Schmelzpunkte, welche bei der Prüfung des Materiales für die Arbeiten in Betracht kommen.

1. Ameisensäure: Siedepunkt 100,5° (die Siedepunkte verstehen sich bei dem jeweiligen Barometerstande).
   (Nach Zander, Annal. 224, 29: 100,5° bei 740 mm).
2. Essigsäure: Erstarrungspunkt 16°.
   (Rüdorff, Ber. d. chem. Ges. 3, 390, giebt als Erstarrungspunkt 16,75° an; Petersson, Journ. f. prakt. Chemie (2) 24, 296: 16,55°; Sonstadt, Jahresb. 1878, 34: 17,5°);
   Siedepunkt 117°.
   (Linnemann, Annal. 160, 214, stellt als korrigierte Siedetemperatur 118,1° auf.)
3. Propionsäure: Siedepunkt 138°.
   (Nach Linnemann, Annal. 160, 217, liegt der korrigierte Siedepunkt bei 140,7°; nach Zander, Annal. 224, 61, bei 140,9°.)
4. Normale Buttersäure: Siedepunkt 161°.
   (Nach Linnemann, Annal. 160, 228, liegt der korrigierte Siedepunkt bei 162,3°; nach Lieben und Rossi bei 163,2°.)
5. Isobuttersäure: Siedepunkt 153°.
   (Nach Pierre und Pouchot, Annal. de chemie et de physique, siedet Isobuttersäure bei 155,5°; nach Brühl, Annal. 200, 180, bei 153,5—153,8°.)

   Von einer normalen Valeriansäure wurde wegen zu seltenen Vorkommens Abstand genommen; wohl dagegen kam in Betracht die
6. Isovaleriansäure: Siedepunkt 173° (720 mm).
   (Nach Kopp, Annal. 95, 310, liegt der korrigierte Siedepunkt bei 176,3°; nach Kahlbaum, Ber. 16, 2480, bei 173,7°; nach Balbiano, Jahresb. 1876, 348: 174,1° bei 724 mm.)
7. Normale Capronsäure: Siedepunkt 204° bei 720 mm Druck.
   (Nach Lieben und Rossi, Annal. 159, 75: 204,5—205° bei 738 mm.)
8. Normale Caprylsäure: Siedepunkt 234—236°.
   (Renesse, Annal. 171, 380, giebt als korrigierten Siedepunkt 236—237° an; ebenso Zander, Annal. 224, 71.)
9. Normale Caprinsäure: Wegen der nun schon sehr hohen Temperatur wurde, um Zersetzung zu vermeiden, der Druck bei der Siedepunktbestimmung auf etwa 100 mm erniedrigt; so gefundener Siedepunkt für Caprylsäure zwischen 198 und 200°.
   (Nach Krafft liegt der Siedepunkt bei dem nämlichen Drucke bei 199,5—200°.)

   Der Schmelzpunkt dieser ersten festen Säure lag bei etwa 29,5°.
   (Nach Grimm, Annal. 157, 267, bei 30°.)
10. Laurinsäure: Der Schmelzpunkt der Laurinsäure lag bei 43,5° übereinstimmend mit der Angabe von Heintz: 43,6° in seiner Arbeit über Wallrat, Annal. 92, 394.

11. Myristinsäure: Schmelzpunkt 53,5°.
(Nach Krafft, Ber. 12, 1669: 53,8°.)
12. Palmitinsäure: Schmelzpunkt 62°.
(Nach Krafft, Ber. 15, 1724: 62,4°.)
13. Stearinsäure: Meine Stearinsäure, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 69,0°.
(Die Litteraturangaben schwanken: Heintz, Annal. 92, 295: 69,2° Schmelzpunkt; Saytzew, ж Journal der russ. chem. Gesellschaft: 71–71,5°)
14. Cerotinsäure: Die nochmals aus Alkohol umkrystallisierte Säure schmolz bei 72°.
(Die zahlreichen Litteraturangaben schwanken für den Schmelzpunkt zwischen 70 und 78°.)

Die Baryumsalze der oben genannten Säuren.

Schon beim ersten Gliede, dem Ameisensauren Baryt finden sich verschiedene Angaben über seinen Krystallwassergehalt. Während Krasnicki (Monatshefte für Chemie 8, 597) ein Baryumformiat mit $2\,H_2O$ erhalten hat, benutzt Heusser zu seinen Krystallmessungen in dem Kapitel: „Säuren und dahin Gehöriges“ (J. = Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1851, 434) ein wasserfreies Salz.

Mein Bestreben war nun dahin gerichtet, ein krystallisiertes reines Baryumformiat zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde Ameisensäure mit Baryumkarbonat neutralisiert und zur Krystallisation hingestellt. In einem Raume von etwa 10° waren nach drei Tagen rhombische Krystalle angeschossen, die sämtlich unter der Lupe ein homogenes Aussehen zeigten. Zwischen Filtrierpapier und im Vakuum-Exsiccator getrocknet, zeigte das Salz nach 24 stündigem Liegen noch keinerlei Veränderung durch Verwitterung. Die nun folgende Feststellung des Barytgehaltes wurde wie bei allen folgenden Bestimmungen in der Weise ausgeführt, dass die direkt in den Platintiegel gewogene Substanz (etwa 0,3 g) in diesem langsam verbrannt und schliesslich das erhaltene Baryumkarbonat mit 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure in Sulfat übergeführt wurde. Ein Zusatz von Ammonkarbonat beim Abrauchen der Schwefelsäure war in den meisten Fällen nicht notwendig.

Das also analysierte Formiat zeigte 60,28—60,31 % Ba, entsprechend dem wasserfreien Salz mit einer theoretischen Menge von 60,33 % Ba.

Um zu versuchen, ob vielleicht bei einer etwas niederen Temperatur ein wasserhaltiges Salz zu erzielen sei, wurde eine neue Portion Lösung im Eisschranke (ca. 4°) krystallisieren gelassen; auch hier wurde kein anderes als wasserfreies Salz erhalten.

Welche Beständigkeit dieses wasserfreie Formiat besitzt, dürfte der nachfolgende Trockenversuch zeigen. Grob gepulvertes Baryumformiat (1,3388 g) zeigte folgende Verluste:

Nach	2	stündigem	Liegen	im	Thermostaten	bei	50°: 0,0008 g	Verlust,
„	4	„	„	„	„	„	100°: 0,0019 „	„
„	6	„	„	„	„	„	120°: 0,0006 „	„
„	8	„	„	„	„	„	150°: 0,0005 „	„
„	8	„	„	„	„	„	200°: 0,0027 „	„
							Gesamtverlust 0,0065 g	

= 0,492 %. Das so getrocknete Salz zeigte 60,41 % Ba.

Durch diesen Versuch dürfte erwiesen sein, dass Baryumformiat unter gewöhnlichen Bedingungen ohne Krystallwasser krystallisiert; die Krasnicki'schen Befunde konnten demnach nicht bestätigt werden.

Baryumacetat. Krasnicki (Monatsh. 8, 592) erhielt ein Salz mit $1 H_2O$. Bei 150° getrocknet, analysierte er wasserfreies Salz mit 53,60—53,62 % Ba gegen 53,7 % berechnet.

Krasnicki erwähnt nicht, bei welcher Temperatur er sein Salz mit $1 H_2O$ erhalten hat. Die nachfolgenden Versuche werden geeignet sein, darüber einige Aufklärung zu bringen.

Auch Fitz „Ueber Doppelsalze der niederen Fettsäuren" (Berl. Ber. 13, 1316) stellte ebenfalls ein Baryumacetat mit $1 H_2O$ dar. Sein Wasserverlust beim Trocknen betrug 6,4—6,6 % gegen 6,59 % für $Ba(Ac)^2 + H_2O$ berechnet. Baryumgehalt des so getrockneten Salzes 53,6 % gegen 53,7 % berechnet.

Von Mitscherlich und Rammelsberg in dem Kapitel über „Organische Säuren und dahin gehöriges" (J. 1853, 436) wurde zu Krystallmessungen ein Baryumacetat mit $3 H_2O$ benutzt. Beilstein org. Chemie giebt an, dass Baryumacetat bei 0° mit $3 H_2O$ krystallisiert.

Dass es nicht notwendig ist, eine Temperatur von 0° anzuwenden, um den Körper mit $3 H_2O$ zu erhalten, zeigte ein Versuch, bei dem die Lauge bei ungefähr 10—11° schöne monokline Krystalle mit $3 H_2O$ ausschied.

Mit Filtrierpapier und schliesslich im Chlorcalciumexsiccator 24 Stunden getrocknet, zeigte das Salz einen Gehalt von 44,31 bis 44,28 % Ba.

Ein Baryumacetat mit $3 H_2O$ verlangt 44,34 % Ba und 17,47 % Wasser.

Dafür, dass kein saures Salz vorlag, bürgte die Neutralität der Lauge und die völlige Luftbeständigkeit des Salzes; es zeigte nach monatelangem Aufbewahren noch keine Spur von Verwitterung.

Trockenversuche: Eine Salzmenge von 1,5009 g wurde im Thermostaten bei 50° 4 Stunden lang getrocknet. Es verlor 15,35 % seines

Gewichtes, also 2,12 % weniger als der Gesamtwassergehalt. Trocknen 2 Stunden bei 105° führte beinahe zum völligen Wasserverluste; es verlor hierbei 17,32 %, 0,15 % weniger als die theoretische Menge. Weiteres Liegen im Thermostaten bewirkte folgende Verluste:

Nach 2 Stunden bei 105°: 0,0008 g Verlust = 0,065 %,
„ 3 „ „ 105°: 0,001 „ „ = 0,081 „
„ 3 „ „ 120°: 0,001 „ „ = 0,081 „
„ 3 „ „ 150°: 0,0026 „ „ = 0,584 „

Es lässt sich also Baryumacetat, ohne eine Zersetzung (event. Säureverlust) befürchten zu müssen, ganz gut zwischen 100 und 120° trocknen; bemerkenswerte Verluste scheinen erst gegen 150° einzutreten. Völlige Gewichtskonstanz wird bei diesen Körpern auch nicht bei niedrigeren Temperaturen zu erreichen sein.

Die Analyse des bis zu 150° getrockneten Salzes zeigte 53,92 % Ba, gegen 53,7 % für Ba $(C_2H_3O_2)^2$.

Ein bei Zimmertemperatur (15—20°) krystallisiertes Baryumacetat zeigte nach zweistündigem Trocknen bei 105° 6,47 % Verlust, entsprechend 6,59 %, berechnet für 1 Mol. H_2O. Der Baryumgehalt des nur lufttrockenen Salzes war 49,97 %, gegen 50,18 % der berechneten Menge.

Es dürfte somit der Satz aufzustellen sein, dass Baryumacetat bei Temperaturen bis zu etwa 10° mit 3 H_2O und bei 15—20° mit 1 H_2O krystallisiert.

Für Baryumpropionat decken sich meine Versuche vollständig mit den bestehenden Angaben. R. Saze (dieses Archiv 1894, 487), Krasnicki (M. 8, 600), ähnlich Wrighston (J. 1850, 343) und Zepharowich (J. 1878, 692) fanden ein Baryumpropionat mit 1 H_2O. Krasnicki erwähnt noch, ein Ba-Propionat + 6 H_2O in glänzenden Nadeln erhalten zu haben.

Bei gewöhnlichen Bedingungen scheint es mit 1 H_2O zu krystallisieren. Meine etwa bei 10° erhaltenen, schön ausgebildeten Krystalle zeigten dieselbe Zusammensetzung: 44,09 bis 44,25 % Ba, berechnet für Baryumpropionat + 1 H_2O : 44,05 % Ba.

Trockenversuch:
2 Stunden bei 50°: 1,81 % Verlust,
3 „ „ 100°: 6,05 „ Gesamtwasserverlust.
Berechnet für 1 H_2O: 5,98 %.

Die Analyse des so getrockneten Salzes zeigte auch den richtigen Baryumgehalt des wasserfreien Propionates, nämlich 48,46 % Ba, berechnet 48,38 %.

Weiteres Erhitzen bis zu 200° brachte unbedeutende Gewichtsabnahmen hervor, z. B.:

Bei 150° 4 Stunden: 0,065 % Verlust,
„ 200° 3 „ 0,051 „ „

Also ein sehr beständiges Salz, das bei diesen Temperaturen noch keine Zersetzung erleidet. — 1 Stunde bei 250° brachte Bräunung des Körpers hervor.

Ueber normales Baryumbutyrat liegt von Linnemann und Zotta in ihrer Arbeit über „Die Synthese der normalen Buttersäure" Annal. 161, 177 eine Angabe vor, die besagt, das Baryumbutyrat krystallisiere wie das Calciumsalz, das heisst, es enthält bei 100° getrocknet noch 1 Molekül H_2O. Angaben über den Wassergehalt bei Lufttrockenheit liegen von dieser Seite nicht vor. — Aurel Descáthy (Ch. C. 52, 194) „Ueber die Löslichkeit von buttersaurem Baryum und Calcium" giebt an, dass norm. Baryumbutyrat 2 Mol. H_2O enthält. — Beilstein, Org. Chemie 1893, giebt 4 Mol. H_2O an. — Grünzweig (Ann. 162, 203) widerspricht den Angaben Linnemanns und Zottas insofern, als er behauptet, dass die auf verschiedene Art und Weise erhaltenen Calciumbutyrate sämtlich 1 H_2O besitzen, das sie bei 100° verlieren.

Leider war auch ich nicht im Stande, meine Erfahrungen irgend einer der obigen anzupassen; mein Baryumsalz aus reinster Normal-Buttersäure durch Neutralisation mit Baryumkarbonat erhalten, enthielt in 2 verschiedenen Portionen aus wässeriger Lösung in lufttrockenem Zustande Barytmengen, die nur einem wasserfreien Körper entsprechen, nämlich 44,13 und 44,22 % Ba. Berechnet für Ba $(C_4H_7O_2)^2$: 44,05 % Ba.

Beim Trocknen im Thermostaten zeigten sich folgende minimale Verluste:

2 Stunden bei 100°: 0,08 %,
2 „ „ 150°: 0,06 „
1 Stunde „ 200°: 0,05 „. Also krystallwasserfrei.

Ueber 200° trat Zersetzung (Bräunung) ein.

Baryumisobutyrat. Fitz „Ueber Doppelsalze der niederen Fettsäuren", Ber. 13, 1316, gelegentlich einer Untersuchung der Komponenten eines Doppelsalzes von isobuttersaurem und essigsaurem Baryum fand für ersteres einen Wassergehalt von 2,7 % = $^1/_2$ H_2O (hierfür berechnet 2,8 % Wasser). Markownikoff hielt das Salz für wasserfrei; er erhielt jedoch 0,75 % das eine Mal und 0,57 % Ba das andere Mal zu wenig (Annal. 138, 370). Sansoni (J. 1881, 34, 704) benutzte zu seinen dort angegebenen Krystallmessungen ebenfalls ein Salz mit $^1/_2$ H_2O.

Beide Angaben fand ich durch meinen Versuch vollständig bestätigt. Infolge der unvergleichlich leichten Löslichkeit und geringen Krystallisierfähigkeit der isobuttersauren Salze gegenüber derjenigen der normalen Buttersäure waren erst nach etwa acht Wochen aus der bis zum dicken Sirup verdampften Lösung etwa zehn, sehr schön in

den Formen des monoklinen Systems ausgebildete Krystalle des Baryumisobutyrates $+ \frac{1}{2} H_2O$ in der beinahe zähen Lauge zu finden. Von letzterer wurden sie, um Verluste zu vermeiden, mit angefeuchtetem Filtrierpapier befreit und dann im Exsiccator getrocknet.

Die Analyse ergab folgenden Barytgehalt (in zwei Partien durchgeführt):
1. 42,45 % Ba. 2. 42,68 % Ba.

Berechnet für Ba $(C_4H_7O_2)^2 + \frac{1}{2} H_2O$: 42,81 % Ba und 2,81 % Wasser.

Nach dreistündigem Liegen im Thermostaten bei 105° war ein Gewichtsverlust von 2,67 % zu bemerken, entsprechend $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Gelbtärbung (Zersetzung trat erst bei etwa 180° ein).

Baryumisovalerianat. Emil Erlenmeyer und Carl Hell „Ueber Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs", Annal. 160, 257, erwähnen, dass die Angaben über Krystallisations- und Nichtkrystallisationsfähigkeit des Baryumisovalerianats aus Isovaleriansäuren verschiedenen Ursprungs bedeutend auseinandergehen. Ihre Untersuchungen stellten fest, dass die Baryumsalze einer Säure aus Isobutylcyanür, Baldrianwurzel, oder aus inaktivem Amylalkohol hergestellt, leicht und ohne Krystallwasser krystallisieren, während dasjenige der Säure aus aktivem Amylalkohol weder aus wässeriger noch aus alkoholischer Lösung zum Krystallisieren zu bringen war.

Dieses an letzter Stelle angegebenen Ursprungs scheint meine Isovaleriansäure gewesen zu sein. Das Baryumsalz, hergestellt durch Neutralisation der Säure mit $BaCO_3$, war unter keinen Umständen zum Krystallisieren zu bringen; Eindampfen bis zum Sirup, monatelanges Stehenlassen, Anwendung von niederen Temperaturen und Vakuum war umsonst. Die bereits sirupartige Lauge wurde schliesslich am Wasserbade noch so weit als möglich eingeengt und die so erhaltene dicke, extraktähnliche Masse auf Thon gestrichen.

Die Analyse des nach einigen Tagen vollständig erhärteten Körpers zeigte 38,20 % Ba gegen 40,41 % berechnete Menge für Ba $(C_5H_9O_2)^2$. Zweistündiges Trocknen bei 105° rief einen Verlust von 2,2 % hervor, was ungefähr wieder auf $\frac{1}{2} H_2O$ deuten könnte; Schlüsse auf Krystallwasser wurden deswegen gemacht, weil der Körper unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisches Gefüge zeigte und schon deshalb nicht zu den kolloidalen gehört, weil seine Lösung bei einem Dialysierversuch recht gut durch die tierische Membran ging; auch Erlenmeyer und Hell hatten diesbezügliche Beobachtungen gemacht.

Baryumcapronat. Hierfür kam nur das Salz der normalen, auch Gärungscapronsäure genannten Säure in Betracht; Sticht, J. 1868, 522, Linnemann, Annal. 160, 225, Grillon, Annal. 165, 127 und Lieben, Annal. 170, 89 hatten nachgewiesen, dass die durch

Gärung von Zucker mit faulem Käse entstandene Säure mit der normalen identisch ist. Ueber das Barytsalz dieser Säure liegen dreierlei Angaben vor:

1. Lieben und Rossi, Annal. 165, 124, „zur Kenntnis der normalen und der gewöhnlichen Capronsäure" stellten ihr normales Baryumcapronat dar durch Uebersättigen der Säure mit überschüssigem Barytwasser, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Schwefelsäure und Abdunsten der filtrierten Lösung im luftleeren Raum bis zur reichlichen Krystallabscheidung. Die Krystalle waren sehr undeutlich, das Salz schied sich in Form weisser, aus radialen Fasern bestehenden Kugeln aus. Sie wurden für die Analyse zwischen Filtrierpapier gepresst. Analyse: 0,3253 g verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0055 g, das ist 1,69 % Wasser — kaum Krystallwasser. da die hierfür geltende Formel 3 Ba Capronat + H_2O nicht sehr wahrscheinlich ist. Der oben beim Trocknen bleibende Rückstand erwies sich als wasserfrei: 37,36 % statt 37,33 % berechnetes Baryum.

Lieben und Janecek, Annal. 187, 128, gelegentlich ihrer Untersuchungen des normalen Hexylalkohols und der normalen Oenanthylsäure benutzten zur Darstellung des Ba-Salzes käufliche Gärungscapronsäure siedend bei 204—205°. Ihr Baryumsalz zeigte beim ersten Versuch 8,17 % Wassergehalt, etwa der Formel 5 Ba $(Capr.)^2$ + 9 H_2O entsprechend, Ba $(Capr.)^2$ + 2 H_2O hätte 8,11 % Wasser erfordert. Das getrocknete, wasserfreie Salz hatte den richtigen Baryumgehalt: 37,31 % statt 37,33 % berechnet.

Bei der Untersuchung einer zweiten Partie Baryumcapronat kamen sie zu einem ähnlichen Schlusse wie Lieben und Rossi in der oben angeführten Arbeit. Dieser Körper hatte einen ganz geringen Wassergehalt aufzuweisen, nämlich 1,84 %, was Lieben und Janecek garnicht als Krystallwasser gelten lassen wollten; obiger Prozentsatz an Wasser hätte vielleicht der Formel 5 Ba $(Capr.)^2$ + 2 H_2O = 1,92 % Wasser oder 3 Ba $(Capr.)^2$ + H_2O = 1,61 % Wasser entsprochen.

3. Kottal gelegentlich seiner Untersuchungen gärungscapronsaurer Salze, Annal. 170, 95, erhielt ein Baryumcapronat, das beim Trocknen 12,4—12,9 % Wasser verlor, entsprechend der Formel Ba $(Capr.)^2$ + 3 H_2O. Berechnete theoretische Wassermenge für diese Formel: 12,82 %.

Mein nach der von Lieben und Rossi angegebenen Art dargestelltes Baryumsalz aus normaler Gärungscapronsäure liess beim Abscheiden der Krystalle aus dem klaren Filtrate zweierlei Schichten erkennen: eine auf der Flüssigkeit schwimmende und eine sich in schönen Blättchen, die ihrerseits wieder aus feinen Fasern zusammengesetzt waren, zu Boden setzende. Die obere wahrscheinlich durch die Kohlensäure der Atmosphäre oder durch irgend einen andern Um-

stand etwas veränderte Partie zeigte infolgedessen einen etwas zu hohen Baryumgehalt, nämlich 38,99% (gegen 37,33% berechnet), konnte also nicht als reines Capronat angesehen werden. Die am Boden des Gefässes abgesetzten Partien wurden zwischen Filtrierpapier ohne Anwendung von Wärme sorgfältig getrocknet und der Analyse unterworfen. Diese sprach sehr für die Annahme von Lieben und Rossi, nämlich für die Formel: $3\,Ba(Capr.)^2 + H_2O$, da der Baryumgehalt in zwei verschiedenen Fällen, sehr nahe an den für die genannte Formel herankam, nämlich das einemal 36,52% und das andremal 36,49% statt 36,46% berechnet. Die Wassermengen, die der Körper beim Trocknen verlor, waren jedoch in zwei getrennt ausgeführten Versuchen beidemal zu niedrig gefunden. Beim ersten Versuch war nach zweistündigem Trocknen bei 105° ein Verlust von 1,37%, beim zweiten ein solcher von 1,32% zu konstatieren, während die Theorie für $3\,Ba(Capr.)^2 + H_2O$: 1,6% erfordert. Ein endgiltiges Urteil über den Wassergehalt dürfte also auch hiermit noch nicht zu fällen sein. — Das getrocknete Salz hatte den richtigen Baryumgehalt des wasserfreien Körpers aufzuweisen: nämlich 37,22% gegen 37,33% berechnet.

Baryumcaprylat. J. J. van Renesse untersuchte dieses Salz gelegentlich seiner Arbeit über das Kokosnussfett. Letzteres lieferte nach dem Verseifen und Ansäuern mit Schwefelsäure ein reichliches Gemenge freier Fettsäuren. Dieses, aus Capron-, Capryl-, Caprin- und Laurinsäure bestehend, wurde mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen, wobei zuerst ein Gemenge der drei ersteren Säuren überging, schliesslich auch etwas Laurinsäure; die letztere liess sich leicht erkennen, sie erstarrt in der Vorlage (dürfte auch etwas Caprinsäure enthalten haben, da auch diese unter 30° fest ist). Der flüssige Teil wurde getrocknet und hernach der fraktionierten Destillation unterworfen. Das bei 220—240° Uebergegangene wurde auf dem Wasserbade mit Baryumhydroxyd im Ueberschuss gemengt, durch Einleiten von CO_2 wieder davon befreit und endlich durch wiederholtes Umkrystallisieren ein reines Caprylat erhalten. Dieses bildet beim raschen Erkalten der Lauge kleine Blättchen, die einen schönen Perlmutterglanz besitzen. Ohne Krystallwasser.

Zincke, Ann. 152, 9, schreibt: Ba-Oktylat scheidet sich beim Verdampfen oder raschen Erkalten der konzentrierten Lösung in dünnen Blättchen aus. Beim langsamen Erkalten dagegen krystallisiert es in flachen, konzentrisch gruppierten Nadeln, welche im trockenen Zustande einen schönen Perlmutterglanz haben. In viel heissem Alkohol ist es auch löslich und krystallisiert daraus wie aus Wasser.

Mein nach der Angabe von Renesse dargestelltes Ba-Caprylat krystallisierte in dünnen glänzenden Blättchen vollständig wasserfrei.

Der Baryumgehalt entsprach der theoretischen Menge in zufriedenstellender Weise: Gefunden 32,45% Ba, statt 32,39% berechnet. Zweistündiges Trocknen bei 105° rief einen Verlust von 0,08% hervor. Ueber 150° trat Zersetzung des Salzes ein. —

Wie bereits für Capronsäure und Caprylsäure es notwendig war, das Baryum anstatt als Karbonat als Hydroxyd anzuwenden wegen der immer grösser werdenden Affinitätsabnahme der Säuren zu den Basen, treten für die folgenden Glieder C_{10}, C_{12} etc. die Fällungsmethoden in den Vordergrund, bestehend entweder in der Fällung eines Alkalisalzes der Fettsäure mit einem Baryumsalz, z. B. Chlorbaryum oder Baryumacetat, oder der alkoholischen Säurelösung mit alkoholischem oder wässerigem Baryumsalz. So wurde

Baryumcaprinat von Fischer, Ann. 118, 312, und Rowney, Ann. 79. 240, bereits durch Fällung der Alkalisalze erhalten. Es stellt einen in Blättchen krystallisierenden Körper dar, der kein Krystallwasser besitzt. — Herstellen des Alkalisalzes der Fettsäure und Fällen desselben mit wässeriger $BaCl_2$-Lösung, Auswaschen mit verdünntem Alkohol und schliesslich mit heissem Wasser führte zu einem richtig zusammengesetzten Ba-Caprinat:

1. 28,47 % Ba. 2. 28,51 % Ba.

Berechnet für Ba $(C_{10}H_{19}O_2)^2$: 28,60 % Ba.

Baryumlaurinat. Oudemans, J. B. für Chemie 1863, 333, schlägt vor, diese Baryumsalze aus den Alkalisalzen der Säuren herzustellen durch Fällung mit dem Baryumsalz. Die Salze der Alkalien, zum Beispiel der Laurinsäure, erhielt er in der Weise, dass er die Säure mit Alkalikarbonat eindampfte und den bei 100° getrockneten Rückstand mit absolutem Alkohol auszog, wegen der Unlöslichkeit des Natriumkarbonats in letzterem.

Die sich beim Erkalten abscheidende Gallerte wurde durch Abpressen von der Mutterlauge befreit. Das Baryumsalz stellt er durch Versetzen einer neutralen Lösung von Kaliumlaurinat mit Chlorbaryum, beide in Wasser gelöst dar.

Da es ziemlich schwer fällt, wirklich neutrale Alkalisalze höherer Fettsäuren darzustellen (jeder, der solche Säuren jemals maßanalytisch bestimmt hat, weiss, dass ein scharfer Farbenumschlag, z. B. mit 1 Tropfen Normalalkali, in den seltensten Fällen erzielt werden kann; kaum glaubt man eine einigermaßen beständige Rötung des Phenolphthaleins erreicht zu haben, wirkt, wie es scheint, die Kohlensäure der Atmosphäre ein und die Rötung ist verschwunden), so wurde ein Versuch gemacht, durch Fällung von angeblich neutralem Kaliumcaprylat mit Baryumchlorid das Baryumsalz herzustellen. Das durch Fällung dieses

mit Chlorbaryumlösung erhaltene Baryumlaurinat (zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen) zeigte bei der Analyse stets einen viel zu geringen Baryumgehalt:

1. 26,12 %. 2. 26,02 % Ba.

Berechnet 26,60 % Ba.

Erst die von Heintz bei der Myristinsäure erwähnte Methode lieferte gute Zahlen:

1. 25,51 %. 2. 25,55 % Ba.

Trockenversuche wurden von hier ab keine mehr angestellt, da wegen der Wasserfreiheit der höheren Fettalkalisalze kaum ein derartiger Versuch notwendig werden dürfte.

In Wasser ist Baryumlaurinat sehr schwer löslich.

Baryummyristat. Heintz „Ueber Wallratuntersuchungen" schreibt in den Ann. Chem. 92, 293: Das Baryumsalz der Myristinsäure wurde durch Mischen der heissen alkoholischen Lösung der Säure mit einer heissen konzentrierten wässerigen Lösung von Ba-Acetat und Abkühlung der Mischung niedergeschlagen, mit verdünntem Alkohol und dann mit heissem Wasser ausgewaschen. Es ist ein weisses, perlmutterartig glänzendes, sehr leichtes, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver, welches beim Erhitzen vor dem Schmelzen zersetzt wird.

Berechnete Zusammensetzung 23,10 % Ba,
76,88 „ Säure.

Es wurde nun meinerseits ein Baryummyristat dargestellt nach obiger Methode und zwar mit etwas überschüssigem Baryumacetat. Wie die Analyse zeigen wird, ist es für die Darstellung von Ba-Myristat noch gleichgiltig, ob das Acetat im Ueberschuss ist, oder nicht; anders gestaltet sich die Sache für Palmitin- und Stearinsäure, wie später noch besprochen werden wird. Eine Grenze zwischen Caprylsäure und Palmitinsäure scheint auch in der Art der Durchführung des Auswaschens der Baryumsalze zu liegen: während bei myristinsaurem Baryum das überschüssige Baryumacetat ohne Zersetzung des ersteren das Auswaschen mit Wasser durchgeführt werden kann, liegen die Verhältnisse bei Palmitinsäure bereits wesentlich anders (näheres dort). Mein Myristat, mit Alkohol und Wasser gewaschen, gab also folgende Baryumzahlen:

1. 22,97 %. 2. 23,01 %.

Ein noch besseres, in einem Falle beinahe theoretisches Resultat gab das Verfahren, das später bei C_{16} und C_{18} noch Verwendung finden

wird, nämlich die Säure und das Ba-Acetat in 70% Alkohol zu lösen, zu fällen und mit ebensolchem auszuwaschen. Resultate:

1. 23,09 % Ba. 2. 23,13 % Ba.

Gegen 23,10 % berechnet.

Baryummyristat ist in Wasser beinahe nicht mehr löslich.

Baryumpalmitat stellt Heintz, Ann. 84, 299, analog dem Baryumstearat dar, übereinstimmend mit der Methode von Oudemans. Die bei der Herstellung von wirklich neutralen, höheren fettsauren Alkalisalzen dort vorhandenen Schwierigkeiten machten sich auch hier wieder geltend. Die mit dieser Methode gemachten Erfahrungen blieben hinter dem Wünschenswerten ziemlich zurück. (Ausgewaschen wurde hier, wie beim Laurinat, mit Alkohol und Wasser.)

Analyse: 1. 19,77 % Ba. 2. 20,13 % Ba.

Berechnet für Ba 21,17 % Ba und 78,83 % Säure.

Der Grund für die beiden viel zu niederen Barytzahlen dürfte einesteils in der Darstellungsweise aus den Alkalisalzen selbst, anderenteils in der Art des Auswaschens des gefällten Salzes zu suchen sein; ein nachfolgender Versuch wird geeignet sein, darüber einen kleinen Aufschluss zu geben. Es wurde nochmals versucht, einen palmitinsauren Baryt in obiger Weise darzustellen, jedoch mit etwas veränderter Waschmethode: statt Alkohol und Wasser wurde hierzu ein verdünnter, etwa 70%iger Alkohol verwendet. Es war nämlich beim ersten Versuche die Wahrnehmung gemacht worden, dass die wässerige Waschflüssigkeit schwach alkalische Reaktion besass, was auf eine Zersetzung des Palmitats durch Wasser schliessen liess. Die mit dem 70%igen Alkohol erzielten Resultate waren auch wirklich besser:

1. 20,58 % Ba. 2. 20,50 % Ba.

Die von Heintz schon bei der Myristinsäure erwähnte (hier etwas geänderte) Methode (statt wässeriger Baryumacetatlösung kam eine schwach alkoholische (70%) zur Verwendung, und Auswaschen statt mit Alkohol und nachher mit Wasser, nur mit 70%igem Alkohol) erzeugte hier Barytzahlen, für die anfangs keine Erklärung gefunden werden konnte.

1. 22,78 % Ba, 3. 23,32 % Ba,
2. 23,02 „ Ba, 4. 22,62 „ Ba.

Also Werte, die bis beinahe 3% von der Theorie entfernt waren. Das Auswaschen des Niederschlags wurde namentlich bei 3. und 4. in der energischsten Weise betrieben, nicht nur mit dem 70%igen Alkohol auf dem Filter behandelt, sondern nach dem Ablaufen von diesem genommen, in einem separaten Gefäss zweimal mit obigem Alkohol durchgeschüttelt und schliesslich wieder filtriert.

Damit wurden vorerst die Versuche mit der Palmitinsäure abgeschlossen; erst nachdem bei der Stearinsäure die Wahrnehmung gemacht wurde, dass sich mit Baryumacetat im Ueberschuss (wenn auch geringen) niemals ein richtig zusammengesetztes Stearat darstellen lässt (näheres dort), wurden auch für palmitinsaures Baryum Zahlen erreicht, die gut zu nennen waren:

1. 21,47 % Ba. 2. 21,23 % Ba.

Baryumstearat. Heintz, Ann. 84, 299: „Darstellung der stearinsauren Salze aus den stearinsauren Alkalien": Zur Darstellung des stearinsauren Natron löste er Stearinsäure in heissem Alkohol, setzte reines kohlensaures Natron, in Wasser gelöst, im Ueberschuss zu und dampfte im Wasserbade zur Trockne ein. Den Rückstand zog er mit heissem, absolutem Alkohol aus, filtrierte heiss, machte das beim Erkalten gallertartig erstarrte Filtrat durch Erwärmen wieder flüssig, setzte, um Spuren verunreinigender Salze gelöst zu halten, etwa den achten Teil des angewandten Alkohols an Wasser zu und befreite das nun beim Erkalten sich wieder gallertartig ausscheidende Natriumstearat von der Flüssigkeit durch Auspressen. Das so erhaltene Natronsalz gab nach dem Trocknen bei 120—130° eine der Formel $Na(C_{18}H_{35}O_2)$ entsprechende Zusammensetzung: 89.91 % Stearinsäure und 10,09 % Natrium. Das Baryumsalz wurde teils durch Zersetzung einer weingeistigen Lösung von reinem, stearinsaurem Natron mit Chlorbaryum dargestellt, teils aus der bei der Bereitung des stearinsauren Natron abgepressten Flüssigkeit durch Fällung mittels Baryumacetat, Auswaschen mit Alkohol und Wasser. Es ist weiss, anscheinend amorph, aber unter dem Mikroskop krystallinisches Gefüge zeigend. Getrocknet ist es ein weisses perlmutterglänzendes Pulver, das sich beim Erhitzen vor dem Schmelzen zersetzt.

Es wurde nun versucht, nach obiger Vorschrift ein Baryumstearat herzustellen. Das hierzu nötige Natronsalz wurde von richtigem Na-Gehalt gefunden (10,04 % Na) und nun zur Fällung mit Baryumchlorid geschritten. Das von Heintz angegebene Verfahren schliesst ein Waschen des Stearats mit Wasser in sich. Hierin scheint ein Nachteil der Methode zu liegen. Im Filtrate zeigten sich nämlich, nachdem längst kein Chlor mehr vorhanden war, beim Auswaschen mit Wasser beträchtliche Mengen Baryum, was auf eine Zersetzung des Baryumstearats durch Wasser schliessen lassen dürfte. Die Zahlen, die bei der Analyse gefunden wurden, scheinen diese Annahme zu bestätigen:

I. Mit Alkohol und hierauf mit Wasser gewaschen:

a) 17,38 % Ba. b) 17,52 % Ba.

Berechnet 19,49 % Ba.

II. Wie bei Ba-palmitat, nur mit 70 % Alkohol gewaschen:
a) 18.4 % Ba. b) 18,76 % Ba.

Durch letzteres Verfahren wurden, wie ersichtlich, bereits etwas bessere Zahlen erreicht. Aehnliche Ergebnisse wie das bei IIb erhaltene wurden durch Fällung eines Natriumstearats mit Baryumacetat, beide in 70%igem Alkohol gelöst, erhalten. Ausgewaschen wurde dieses Ba-Stearat mit eben solchem Alkohol. Die Fällung geschah bei Uebereinstimmung der Temperaturen beider Lösungen.

Analyse: 1. 18,77 % Ba. 2. 18,83 % Ba.

Es reihte sich ein Versuch nach der Methode Chevreul an (siehe dessen recherches sur le corps gras 1823). Chevreul stellt seine höheren fettsauren Barytsalze dar, indem er die betreffende Säure mit von Baryumkarbonat vollständig befreitem Barytwasser kocht. Er filtrierte kochendes Barytwasser in einen Kolben, in dem etwas destilliertes Wasser zum Kochen erhitzt war; in letzterem befand sich auch bereits die Fettsäure. Der Kolben wurde nun so schnell als möglich mit einem Rückflusskühler versehen und auf freiem Feuer zwei Stunden lang kräftig gekocht. Das so erhaltene Stearat befreite er hierauf rasch vom überschüssigen Barytwasser und wusch es mit Wasser und schliesslich mit Alkohol. Diese Methode scheint eine der allerbesten zur Darstellung der Salze höherer Fettsäuren zu sein. Sie hatte auch bei meinen Versuchen recht befriedigende Ergebnisse. Das Auswaschen mit Wasser scheint hier durch den nachfolgenden Alkohol, der etwa frei gewordene Stearinsäure entfernt, unschädlich gemacht zu sein; auch ist bei dieser Methode das Stearat nie so fein verteilt, wie bei einer Fällung, und infolgedessen vor zersetzenden Agentien mehr geschützt.

Die Analysen zeigten folgende Zahlen:

I. Mit Wasser und Alkohol gewaschen:
a) 19,07 % Ba. b) 19,24 % Ba.

II. Mit 50 % Alkohol gewaschen:
a) 19,38 % Ba. b) 19,45 % Ba.

Letztere Methode scheint also die beste zur Entfernung anhaftender Stearinsäure und Baryumhydroxyd zu sein; auch eine Zersetzung scheint hierbei ausgeschlossen zu sein.

Endlich wurden noch Versuche nach der auch von Heintz stammenden Angabe gemacht, die besagt, die alkoholische Säurelösung mit ebensolchem Baryumacetat unter Zusatz von etwas Ammoniak zu fällen. Da an betreffender Stelle nichts angegeben ist, ob das Baryumacetat im Ueberschuss sein darf oder nicht, wurde für die ersten Versuche immer ein solcher in geringem Maße angewandt. Zur Lösung

der beiden Agentien kam 70%iger Alkohol zur Verwendung; auch ausgewaschen wurde mit diesem.

1. Versuch. Herstellung von je 50 g kalt gesättigter Lösungen; Zugabe von etwa 2 Tropfen Ammoniakflüssigkeit zur Säurelösung; Fällen bei übereinstimmenden Temperaturen; Bildung eines flockigen, aus verilzten Krystallen bestehenden Niederschlages, dreimaliges Auswaschen mit 70%igem Alkohol, Trocknen auf Thonteller im $CaCl_2$-Exsiccator.

Analyse: 1. 22.69 % Ba. 2. 22,53 % Ba.

Da vorerst ein triftiger Grund für diese viel zu hohen Baryumzahlen nicht gefunden werden konnte, wurde einmal eine Fällung bei etwas höherer Temperatur versucht, um zu sehen, wie sich hierbei die Verhältnisse gestalten. Die beiden Lösungen wurden im Wasserbade bei einer Temperatur von etwa 40° gesättigt und die Fällung bei etwa 50° vorgenommen, um ja Ausscheidungen von Baryumacetat zu vermeiden. Der Niederschlag wurde alsdann im Warmwassertrichter bei genau 50° abfiltriert und mit 70%igem Alkohol von dieser Temperatur gewaschen. Das Trocknen geschah wie oben.

Gefunden wurde: 21.69 % Ba. Ein aus dem gewonnenen Filtrat etwa bei 16° ausgeschiedener Körper zeigte einen noch höheren Barytgehalt, nämlich 24.2—24.3 %. Weiter sollte versucht werden, wie sich die Verhältnisse gestalten bei Anwendung von Alkohol verschiedener Stärke: ein stärkerer für die Säure und ein schwächerer für das Acetat. Die in diesen Fällen erhöhte Löslichkeit dürfte die Ausbeute begünstigen. Bevor Fällungen gemacht wurden, versuchte man festzustellen, ob und welche Veränderungen vor sich gehen beim Vermischen einer mit 50%igem oder 70%igem Alkohol hergestellten Baryumacetatlösung mit 90%igem Alkohol. Man kam zu dem Resultat, dass Baryumacetat in 70%igem Alkohol gelöst, mit 90%igem vermischt, nach einer Stunde noch nicht die geringste Veränderung zeigt; anders verhielten sich dagegen Baryumacetatlösungen in 50%igem Alkohol. Diese erfuhren sofort eine milchige Trübung, die stetig undurchsichtiger wurde. Nach längerem, etwa 12stündigem Stehen zeigte sich auch im ersteren Falle eine Ausscheidung, jedoch von deutlich krystallinischer Struktur; im letzteren hatte die Trübung bis zur völligen Undurchsichtigkeit zugenommen. Es dürften diese Erfahrungen Bedeutung besitzen für Fälle, in denen es nicht möglich ist, die Niederschläge sofort von den betreffenden Laugen zu befreien.

Für meine Zwecke kam natürlich nur ein in 70%igem Alkohol gelöstes Baryumacetat in Betracht, da dasselbe nach 1 Stunde mit 90%igem Alkohol, der jetzt die Stearinsäure zu lösen hat, keine Veränderung zeigte.

Die gefundenen Zahlen waren trotz sorgfältigen Auswaschens immer noch viel zu hoch = 21,6—23,1 % Ba.

Der Gedanke, es könnte die Kohlensäure der atmosphärischen Luft beim Fällen und beim Auswaschen einwirken, so dass man schliesslich anstatt stearinsauren, kohlensauren Baryt analysiert, führte zu neuen Versuchen mit nachstehend beschriebenem Apparate. Ein ziemlich hohes, nicht zu weites zylindrisches Glasgefäss wurde umgekehrt in ein Stativ gespannt. Den Verschluss der unteren Seite bildete ein zweimal durchbohrter Gummistopfen. Durch diesen führten, ähnlich wie bei einer Spritzflasche, 2 Glasröhren: die eine nicht viel über den Stopfen hervorragend, die andere bis ans obere Ende (Boden des Zylinders) führend. Die ausgekochte und wieder abgekühlte alkoholische Säurelösung wurde nun durch das kürzere Rohr durch Saugen an dem längeren in den mit Wasserstoff gefüllten Apparat gebracht, ebenso die Baryumacetatlösung. Das so gefällte Stearat schied sich wie auch in den vorhergehenden Versuchen infolge des geringeren spez. Gewichts auf der Oberfläche der Lösung ab. Dieser Umstand erleichterte das Auswaschen sehr. Der unten befindliche 70%ige Alkohol wurde einfach durch das kürzere Rohr abgelassen und durch neuen ersetzt. Dieses wurde etwa 4 mal unter jedesmaligem kräftigem Durchschütteln wiederholt. Die Analyse des abfiltrierten und wie oben getrockneten Stearats ergab wiederum viel zu hohe Zahlen:

1. 24,46 % und 2. 25,13 % Ba.

Hierdurch dürfte bewiesen sein, dass die Kohlensäure der Luft von keinem Einflusse auf den Vorgang ist. Die viel zu hohen Zahlen konnten also nur mehr auf das Baryumacetat zurückzuführen sein.

Es wurden noch 2 Fällungen wie zuvor ausgeführt und zwar:

a) Mit ganz geringem Ueberschuss an Baryumacetat (erkannt wurde dies durch Abfiltrieren einer kleinen Probe und Versetzen des Filtrates mit Stearinsäurelösung oder Baryumacetat je nachdem auf das Ueberschüssige reagiert werden sollte); die Analyse zeigte folgende Zahlen:

1. 20,85 % Ba. 2. 20,63 % Ba.

b) Bei der zweiten Fällung wurde versucht, die Stearinsäurelösung dem Baryumacetat in geringem Ueberschusse zuzusetzen. Die gefundene Barytzahl kam der Theorie diesmal sehr nahe:

1. 19,33 % Ba. 2. 19,42 % Ba.

Gegen 19,49 % berechnet.

Damit erscheint erwiesen, dass sich Baryumstearat durch die Säurefällung mit überschüssigem Acetat nicht darstellen, das heisst,

sich unter keinen Umständen auswaschen lässt. Der Ueberschuss an Baryumacetat wird von den stark verfilzten Nadeln des Stearats derart festgehalten, dass er weder durch Auswaschen, noch durch mehrmaliges Abgiessen (siehe Versuch mit der Wasserstoffatmosphäre) davon befreit werden kann.

Es wird also zu empfehlen sein, bei allen derartigen Fällungen höherer Glieder der Fettsäurereihe auf dieses Verhalten Rücksicht zu nehmen.

Eine Reihe von Versuchen blieben noch übrig, um festzustellen, ob die Stärke des Alkohols für diese Fällungen von Einfluss ist. Es wäre gewiss vorteilhatt für die schwerer löslichen höheren Säuren einen stärkeren Alkohol zu verwenden. Das Ergebnis dieser Versuche, deren Einzelheiten hier nicht aufzuführen sind, geht dahin, dass die Fällungsresultate durch die Konzentration des Alkohols (90% oder 70% oder 50%) nicht wesentlich beeinflusst werden.

Baryumcerotat. Nafzger, Annal. 224, 237, in seiner ausführlichen Arbeit über das Bienenwachs, resp. dessen Säuren schlägt für die Trennung und Fällung der höheren Fettsäuren namentlich für Cerotinsäure vor, statt Baryumacetat das Magnesiumsalz zu verwenden wegen seines geringeren Molekulargewichtes und weil die Salze des Magnesiums dichter und körniger sind als diejenigen des Baryums.

Nafzger stellt die cerotinsaure Magnesia wie das Blei- und Kupfersalz durch Ausfällen der alkoholischen Säurelösung mit ebensolcher von Magnesiumacetat dar und reinigt den erhaltenen Körper durch sorgfältiges Waschen mit heissem Alkohol auf einem Heisswassertrichter. Um ganz sicher zu gehen, dass dem Niederschlage keine freie Cerotinsäure mehr beigemengt war, wurde das ausgewaschene Magnesiumsalz noch zweimal in Alkohol suspendiert und damit ausgekocht, filtriert und mit heissem Alkohol ausgewaschen, bis nach dem Verdunsten des Alkohols kein Rückstand mehr blieb.

Obgleich sich, wie anfangs erwähnt, für die Cerotinsäure zur Identifizierung und Fällung besser die Magnesia eignet, wurde der Einheit halber dennoch versucht ein Barytsalz herzustellen, das bis jetzt noch nicht dargestellt worden zu sein scheint. Es wurden auch nach der oben erwähnten Methode mit einer Spur überschüssiger Cerotinsäure Barytzahlen erhalten, die zwar ziemlich schwankten, jedoch von der Theorie (Berechnet für $Ba(C_{27}H_{53}O_2)^2$: 14,31% Ba und für $Ba(C_{26}H_{51}O_2)^2$ 14,74% Ba) keinen zu grossen Abstand hatten. Gefällt wurde unter Zusatz von etwa 2 Tropfen alkoholischem Ammon, da nach Heintz sich diese Salze hoher Fettsäuren in der frei gewordenen Essigsäure wieder auflösen.

Die ersten erhaltenen Zahlen waren etwas zu niedrig, da es ziemlich schwer zu sein scheint, die überschüssige Cerotinsäure zu entfernen.

1. 11,93 % Ba. 2. 12,75 % Ba.

Nach diesen Versuchen wurde der Niederschlag statt zweimal, viermal mit heissem Alkohol behandelt, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

1. 13,82 % Ba, 3. 15,13 % Ba,
2. 14,05 „ Ba, 4. 14,21 „ Ba.

Das Baryumcerotat stellt eine im trockenen Zustande beinahe glasig aussehende Masse dar, die unterm Mikroskop kaum mehr eine krystallinische Struktur wahrnehmen lässt. Beim Erhitzen zersetzt es sich vor dem Schmelzen. Behandeln des frisch gefällten Körpers mit Wasser rief auch hier Zersetzung hervor: es ging Ba in Lösung unter Freiwerden von Cerotinsäure.

II.

Studien über die Bestimmung bezw. quantitative Trennung der ersten Glieder der Fettsäurereihe.

Die für die Abscheidung und quantitative Bestimmung der ersten Glieder der Fettsäurereihe (flüchtige Fettsäuren) bis jetzt bestehenden Methoden befriedigen wenig und sind unzuverlässig.

A. Görgey giebt in seiner Arbeit über die fetten Säuren des Kokosnussöles, Annal. 66, 219—314, mehrere Methoden an, die er geprüft hat; er kam aber zu der Ueberzeugung, dass die meisten derselben nicht anwendbar wären. Ich teile hier einige von Görgey angewandte Methoden und die erhaltenen Resultate mit. Seine fraktionierte Destillation des Säuregemengs hatte sehr schlechte Erfolge, indem er keine reinen Säuren erhielt, sondern immer wieder Gemenge. Ferner versuchte er die Säuren durch fraktionierte Krystallisation ihrer Salze zu trennen, allein auch die hier erhaltenen Resultate waren sehr mangelhaft. Sodann benutzte er zur Trennung die bedeutend grösseren Löslichkeitsdifferenzen in Wasser und Alkohol. Diese Methode hält er für die beste der angeführten, allein er ist doch der Ansicht, dass es viel zweckmässiger sei, die erwähnten Methoden in gelegentliche Verbindung zu bringen.

Lerch (A. B. 49, 212—236) verfuhr in der Weise, dass er die Säuren in die Barytsalze verwandelte und sodann die leicht lösliche von der schwer löslichen Barytsalzmasse trennte. Die getrennten Salzmassen trennte er sodann weiter durch fraktionierte Krystallisation. Lerch giebt an, dass ihm diese Trennung ziemlich gut gelungen sei.

Um auf die Säuren von der Ameisensäure bis zur Buttersäure zu prüfen, schlug Prof. v. Gorup in seiner Anleitung zur zoochemischen Analyse. § 77, p. 149, vor, die gelösten Natronsalze der Glieder C_1—C_{10} durch Schwefelsäure zu zersetzen, um so eine wässerige Schicht, enthaltend die Säuren von der Ameisensäure bis zur Buttersäure, und eine ölige Schicht, enthaltend die Säuren von der Capronsäure bis zur Caprinsäure (dass sich hier bereits die grössten Anteile der Capronsäure in der wässerigen Schicht befanden, durfte die noch ziemlich leichte Löslichkeit dieser Säure in Wasser beweisen). Alsdann wandte von Gorup zur Trennung der einzelnen Glieder der zwei Schichten die fraktionierte Destillation an.

Die mit obigen Methoden erzielten meist negativen oder wenigstens ziemlich ungünstigen Befunde gaben eine Anregung zu folgenden Versuchen. Auf Grund der Annahme, dass beim Versetzen eines Gemisches von Salzen flüchtiger Fettsäuren mit nur wenig Schwefelsäure diejenige Säure mit dem höchsten Molekulargewichte zuerst von ihrer Base getrennt würde und darauf folgend bei weiterem Schwefelsäurezusatz die nächst niedereren, beruhen die nachstehend gemachten Versuche. Die erste Probe wurde gemacht mit einer wässerigen Lösung von

0,5326 g Baryumformiat
und 0,4155 „ Baryumacetat.

Der Schwefelsäurezusatz entsprach genau der Menge, die nötig war. um das Baryumacetat in Sulfat umzuwandeln. Zur Verwendung gelangte eine etwa 20%ige Schwefelsäure, um keine zu grossen Verdünnungen herbeizuführen. Die Schwefelsäure wurde gegen Normal-KOH eingestellt und so auf ihren Gehalt an SO_3 geprüft. Es ergab sich, dass 5 ccm dieser Säure 0,11 g SO_3 enthielten.

Die angewandte Menge Ba-Acetat + H_2O entspricht 0,2328 g BaO, welche, um in $BaSO_4$ überzugehen 0,1217 g SO_3 bedürfen nach dem Satze:

$$BaO : SO_3 = 0{,}2328 : x;\ x = 0{,}1217 \text{ g } SO_3$$

also von der Säurelösung 5,53 ccm.

Hiervon die Hälfte, etwa 2,7 ccm, der Salzlösung zugesetzt, machte aus letzterer ein Säurequantum frei, das nun aus einem Rundkolben unter beständigem Durchleiten von Wasserdampf bis zur neutralen Reaktion des Destillates übergetrieben wurde.

Das Destillat, mit frisch ausgekochtem und in einen Kolben mit kochendem destilliertem Wasser filtriertem Barytwasser mit Hilfe von Phenolphtaleïn neutralisiert, gab nach dem Eindampfen und 2 Stunden langem Trocknen bei 105° eine Barytsalzmenge von 0,2282 g, welche auf ihren Ba-Gehalt geprüft 0,1292 g = 56.57% Ba aufwies. Da wasser-

freies Baryumacetat 53,7 % Ba und ebensolches Ba-Formiat 60.35 % Ba beanspruchen, kann man annehmen, dass die übergetriebene Säure ein Gemenge von ziemlich gleichen Teilen Essigsäure und Ameisensäure war. — Die nächsten 2,7 ccm Schwefelsäure machten ebenfalls wieder ein derartiges Säuregemisch frei. Das hieraus erhaltene Barytsalz zeigte 56,43 % Ba.

Auch die nächstfolgenden Säurezusätze änderten an der Beschaffenheit des Destillates nichts wesentliches.

Somit war erwiesen, dass sich bei einem Gemenge von Ameisensäure und Essigsäure auf diesem Wege nichts erreichen liess. Leider war dieses Verhalten nicht in Einklang zu bringen mit dem von Ostwald in seinem Kapitel über chemische Verwandtschaft aufgestellten Affinitätskonstanten. Diese liegen für die genannten Glieder so weit auseinander, dass man eine Trennung in der geschilderten Weise wohl für möglich gehalten hätte.

In den folgenden, sich auf die nächsthöheren Glieder der Fettsäurereihe ausdehnenden Versuchen wurden durchweg schon wegen der leichteren Löslichkeit die Alkalisalze verwendet. Zunächst wurden nun die Verhältnisse festgestellt, die sich ergeben, wenn man die Salze von C_3, C_4 und C_5 der oben beschriebenen Destillation mit Schwefelsäure unterwirft. In Arbeit genommen wurde ein folgendermafsen zusammengesetztes Säuregemisch:

0,7723 g Isovaleriansäure,
0,7521 „ Buttersäure,
0,7549 „ Propionsäure.

Also ungefähr gleiche Teile. Zur Neutralisation bedurfte diese ganze Säuremenge 26,2 ccm Normal-KOH. Zum Freimachen der einzelnen Säureportionen wurde von jetzt ab aus Zweckmässigkeitsgründen von der Normalschwefelsäure Gebrauch gemacht. Hierdurch liess sich die Anzahl der zu machenden Fraktionen in einfacher Weise regeln, denn so viel KOH am Anfang zur Gesamtneutralisation verbraucht wurde, ebenso viel Schwefelsäure ist zum Freimachen der einzelnen Fraktionen erforderlich und wiederum ebenso viele Kubikzentimeter KOH zur Neutralisation der übergegangenen Säureportionen.

Die ganze Destillation wurde in 5 Teilen durchgeführt, so dass also zu jeder Fraktion etwa 5 ccm Normal-H_2SO_4 erforderlich waren. Destilliert, d. h. Wasserdampf durchgeleitet, wurde immer so lange, bis das Uebergehende keine saure Reaktion mehr zeigte und der Kolbeninhalt mit dem zugesetzten Phenolphtalein wieder rot geworden war. Eigentümlicherweise trat dies jedesmal ein, wenn die flüchtige Säure durch den Wasserdampf abgetrieben war. Es ist dies wohl kaum anders zu erklären, als dass man eine hydrolytische Spaltung des noch

im Kolben befindlichen fettsauren Salzes durch den strömenden Wasserdampf annimmt.

Die so erhaltenen Destillate mit ihren gelösten Säuren gelangten also durch Normal-Kali mit zwei Tropfen Phenolphtalein als Indikator zur Titration. Zuerst in einer geräumigen Porzellanschale und schliesslich in der tarierten Platinschale zur Trockne abgedampft, wurden die erhaltenen Salze einem zweistündigen Trockenprozess im Thermostaten bei 110° unterworfen. Das Trocknen gelangte in dieser Art zur Durchführung auf Grund von Untersuchungen, die mit den Kalisalzen der Fettsäurereihe von C_2—C_{10} durchgeführt wurden. Genannte wasserfreien Salze zeigten bei dem angegebenen Verfahren keine wesentlichen Veränderungen. Die Gewichtsabnahmen der wasserfreien Kalisalze von Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure betrugen nach abermaligem zweistündigen Trocknen 0,06%, bei denjenigen der Isovalerian-, Capron- und Caprinsäure etwa 0,03%. Die Wägungen der einzelnen Partieen mussten innerhalb wenigstens zweier Minuten, nachdem sie aus dem Exsiccator genommen waren, vollendet sein. Es trat selbstverständlich nach längerem Stehen der Salze an der Luft sowohl durch die eigene Hygroskopizität als auch durch die geringe Spur des von der Titration herrührenden überschüssigen Alkali's Wasseranziehung ein, die eine exakte Wägung unmöglich gemacht hätte.

Die Resultate der in 5 Fraktionen geteilten Destillation waren folgende:

I. Fraktion:

Zur Neutralisation waren erforderlich 5,9 ccm Norm. KOH.
Gewogene Salzmenge 0,7824 g.
Wäre reines Kal. isovalerianic. vorgelegen, hätte die Salzmenge ein Gewicht von 0,826 g, bei reinem Butyrat 0,7432 g aufweisen müssen, berechnet nach der Gleichung:

$$\frac{\text{Molekulargew. des Kalisalzes} \times \text{Gewicht d. verbrauchten KOH}}{56.}$$

Also in obigem Falle für isovalerians. Kalium:

$$\frac{140 \times 0{,}3304}{56} = 0{,}826 \text{ g.}$$

Das zuerst erhaltene Salz war also ein Gemenge von C_5 und C_4.

II. Fraktion:

5,25 ccm Norm. KOH; 0,6815 g Salz, gegen 0,735 g isovalerians. und 0,6632 g butters. Kalium. Diese und die nächste Fraktion schliessen sich bereits mehr dem Butyrat an.

III. Fraktion:

5,8 ccm Norm. KOH; 0,7605 g Salz, gegen 0,7308 g butters. und 0,812 g isovalerians. Kalium.

IV. Fraktion:

5,35 ccm Norm. KOH: 0,6448 g Salz, gegen 0,5992 g propions. Kalium und 0,6741 g butters. Kalium.

Diese Fraktion stellt einen Uebergang zur letzten dar, die fast aus reinem Kal. prop. besteht.

V. Fraktion:

4,1 ccm Norm. KOH: 0,4660 g Salz, gegen 0,460 g Kal. propion. (Diff. 0,006 g.)

Die abnehmenden Gewichtsmengen rechtfertigen also gewissermafsen die am Eingange gemachte Annahme betreffs der zuerst eintretenden Zersetzung der höher molekularen Glieder der Säuren.

Zusammenstellung:

I.	Fraktion	0,7824 g	Salz;	5,9	ccm	Norm. KOH
II.	„	0,6815 „	„	5,25	„	„ „
III.	„	0,7605 „	„	5,8	„	„ „
IV.	„	0,6448 „	„	5,35	„	„ „
V.	„	0,4660 „	„	4,1	„	„ „
		3,3352 g	Salz;	26,40	ccm	Norm. KOH = 1,0256 g K.

Die theoretisch berechnete Salzmenge aus der Menge der angewandten Säuren und der Kalimenge hätte sein müssen:

2,2793 g Säuren,
1,0256 „ Kalium,
3,3049 g Salz.

Also eine Differenz von 0,0303 g herrührend von den jedesmal zugesetzten 2 Tropfen Phenolphtaleinlösung, welche beweist, dass eine vollkommene Verflüchtigung der einzelnen Säuren stattgefunden hat.

Einen Schluss auf die quantitative Zusammensetzung des Säuregemisches aus obigen Zahlen zu ziehen, ist nicht zulässlich. Bedeutend besser gestalten sich die Dinge, wenn man die Zahl der Fraktionen so wählt, dass immer nur ein Teil des jeweils höchst-molekularen Gliedes zersetzt wird, das heisst, die ganze Destillation in noch mehr Fraktionen teilt. Die Arbeit wird hierdurch gewiss nicht vereinfacht, doch ist aus dem nachfolgenden Versuch zu sehen, dass man den einzelnen theoretischen Werten bedeutend näher gerückt ist.

In Arbeit kamen wieder Propionsäure ca. 0,8 g, Buttersäure ca. 1,0 g und Isovaleriansäure ca. 0,8 g. Das Gesamtsäuregemisch bedurfte zur Neutralisation 29,0 ccm Norm. KOH. Die Schwefelsäurezusätze waren so geregelt, dass etwa 10 Fraktionen entstanden.

I. Fraktion:

4,25 ccm Norm. KOH: 0,5472 g Salz, gegen 595 g Kaliumisovalerianat.

II. Fraktion:

2,95 ccm KOH: 0,4112 g Salz, gegen 0,413 g Kaliumisovalerianat.

III. Fraktion (Uebergang zum Butyrat):
3,15 ccm Norm. KOH: 0,3876 g Salz, gegen 0,441 g Kaliumisovalerianat und 0,3969 g Kaliumbutyrat.

IV. Fraktion:
2,1 ccm Norm. KOH: 0,2648 g Salz, gegen 0,2644 g Kaliumbutyrat.

V. Fraktion:
2,1 ccm Norm. KOH: 0,2650 g Salz, gegen 0,2644 g Kaliumbutyrat.

VI. Fraktion:
2,1 ccm Norm. KOH: 0,2544 g Salz, gegen 0,2351 g Kaliumpropionat und 0,2644 g Kaliumbutyrat.
Diese und die nächste Fraktion stellen den Uebergang zur Propionsäure in anschaulicher Weise dar.

VII. Fraktion:
2,16 ccm Norm. KOH; 0.2546 g Salz, gegen 0,24192 g Kaliumpropionat und 0,2721 g Kaliumbutyrat.

VIII. Fraktion:
2,12 ccm Norm. KOH: 0,2394 g Salz, gegen 0,23744 g Kaliumpropionat.
Die nächsten 2 Fraktionen bestehen aus beinahe reinem Propionat.

IX. Fraktion:
2,10 ccm Norm. KOH: 0,2326 g Salz, gegen 0,2352 g Kaliumpropionat (diff. 0,0026 g).

X. Fraktion:
5,0 ccm Norm. KOH; 0,5579 g Salz, gegen 0,5602 g Kaliumpropionat.

XI. Fraktion:
0,6 ccm Norm. KOH; 0,0583 g Salz, gegen 0,0672 g Kaliumpropionat.
Diese letzte Fraktion dürfte als nicht mehr genau wägbar wohl ausser Betracht kommen.

Nach dieser letzten Fraktion zeigte das Destillat auch auf weiteren Schwefelsäurezusatz keine saure Reaktion mehr; auch färbte sich der Kolbeninhalt nicht mehr rot. Der Vorgang konnte also als beendet angesehen werden.

Hingewiesen möge auch auf die Fürsorge werden, die der Konzentration des Kolbeninhaltes zugewendet wurde. Man achtete nämlich darauf, dass dieser nicht viel über und nicht viel unter etwa 100 g sank noch stieg, ausgehend von der Wahrnehmung, dass die Verflüchtigung der Säure bei starker Verdünnung behindert, d. h. verlangsamt wurde, und dass bei oben erwähnter Konzentration (wenigstens für die bis jetzt in Arbeit gewesenen Salzquanta) keine Zersetzung seitens der Schwefelsäure zu befürchten war.

Ein Versuch, der noch zeigen sollte, wie sich die Verhältnisse bei einem Gemisch von Propionsäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure gestalten, gab beim Beginn der Arbeit keine befriedigenden Resultate. Es traten Werte auf, namentlich in

den ersten Fraktionen, die sich mit den dazu gehörigen Berechneten nicht decken liessen. Erst bei der siebenten Fraktion trat eine Annäherung ein und zwar für Capronsäure. Bei der achten Fraktion wurde endlich eine gute Zahl für diese Säure gefunden (0.1668 g statt 0.1671 g). Die Werte für C_5 und C_3 waren wieder befriedigend wie im letzten Versuche. Der Grund für die zuerst beobachteten schlechten Resultate mag wohl auch in der wenig charakteristischen Sättigungsart der Säuren mit C_8 und C_{10} liegen. Auch wenn die Säurelösung erwärmt und durch Schütteln die ungelösten Teilchen vor der Titration möglichst fein zerteilt wurden — bis zur milchigen Trübung der Flüssigkeit — so liess sich dennoch kein scharfer Farbenumschlag erreichen.

Bei einer im Verlaufe meiner Arbeit ausgeführten Untersuchung des Butterfettes, speziell der flüchtigen Säuren, ist es auf eine dort noch näher zu erörternde Weise gelungen, die Glieder C_4 und C_6 in einfacher Weise zu isolieren, was durch Herstellen von Barytzahlen befestigt wurde. An dieser Stelle soll nun dargethan werden, in wie weit es möglich ist, diese beiden Säuren, Buttersäure und Capronsäure, auf dem Wege der fraktionierten Dampfdestillation zu identifizieren. Zu diesem Zwecke wurde ein Gemenge von etwa 2 Teilen Buttersäure und ein Teil Capronsäure (so wird das Verhältnis ungefähr angenommen) hergestellt. Zur Neutralisation waren 12 ccm Norm. KOH erforderlich.

I. Fraktion:
10 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH; 0,1526 g Salz, gegen 0,1540 g Kaliumcapronat.

II. Fraktion:
10,1 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH; 0,1542 g Salz, gegen 0,15554 g Kaliumcapronat.
(Beinahe theoretischer Wert.)

III. Fraktion:
16 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH; 0,2423 g Salz, gegen 0,2464 g Kaliumcapronat.
(Uebergang zur Buttersäure; ebenso Fraktion IV und V.)

IV. Fraktion:
12 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH; 0,1792 g Salz, gegen 0,1512 g Kaliumbutyrat und 0,1848 g Kaliumcapronat.

V. Fraktion:
12 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH; 0,1753 g Salz, gegen 0,1512 g Kaliumbutyrat und 0,1848 g Kaliumcapronat.
(Die Differenz vom Kaliumcapronat vergrössert sich immer mehr, um sich in der nächsten Fraktion dem Butyrat beinahe vollständig zu nähern.)

VI Fraktion:
14 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH; 0,1743 g Salz, gegen 0,1764 g Kaliumbutyrat.

Hierdurch dürfte bewiesen sein, dass man im flüchtigen Anteil der Butterfettsäure auf diesem Wege die Glieder C_4 und C_6 identi-

fizieren kann, wie auch später in der praktischen Anwendung auf die Butter selbst noch näher dargethan werden wird.

Es wurde nun zum Studium der Löslichkeitsverhältnisse der Alkalisalze, der flüchtigen Fettsäuren übergegangen, um eventuell quantitative Trennungen herbeizuführen.

Als Lösungsmittel kommen in Betracht: Methyl-, Aethyl-, Amylalkohol und Aceton.

Methylalkohol schliesst sich dem bekannten Verhalten des Aethylalkohols in ziemlich enger Weise an. Nur zeigen die niederen Glieder, z. B. ameisensaure und essigsaure Alkalien, eine etwas grössere Löslichkeit. Mit steigendem Molekulargewicht der Salze nahm auch hier, ebenso wie beim Aethylalkohol, die Löslichkeit zu. Ein Verhalten, das bemerkenswert erschien, wies der Amylalkohol gegen die Natronsalze auf. Von Natriumpropionat wurde bedeutend mehr gelöst als von buttersaurem, nämlich 0.7 %, während von Natriumbutyrat nur etwa 0,1 % gelöst wurde, beides nach 2 Minuten langem Kochen. (Die Lösungsversuche wurden nicht in der von Victor Meyer angegebenen Art durchgeführt, sondern, da es sich nur um das Gesamtverhalten eines Lösungsmittels handelte, einfach in der Weise, dass man von der heissen Lösung durch einen erwärmten Trichter einen Teil der Flüssigkeit in einen gewogenen Kolben filtrierte, der nach Abdampfen des Lösungsmittels bei 105° getrocknet wurde.) Während beim Abkühlen die Lösung des Natriumpropionats in Amylalkohol sofort eine starke Ausscheidung zeigte, war dies bei der Lösung des Natriumbutyrats nach einer Stunde noch nicht eingetreten. Vielleicht könnte dieses Verhalten als Unterscheidung dienen, für den Fall, dass es sich um den Nachweis von Propionsäure neben Buttersäure handelt.

Versuche, die mit Aceton als Lösungsmittel angestellt wurden, zeigten sehr geringe Löslichkeit der niedrigsten Glieder. Nur von Natriumisovalerianat wurde in auffallender Weise viel gelöst. Beim Ausscheiden aus der erkaltenden Lösung zeigte dieses ein besonders eigentümliches Verhalten. Während sich sämtliche anderen Salze unter milchiger Trübung aus dem Lösungsmittel ausschieden, krystallisierte das Natronsalz der Isovaleriansäure in langen prismatischen Nadeln aus, die charakteristisch glänzten. Bei der Siedetemperatur des Acetons (54°) waren 1,8 % gelöst; nach einstündigem Stehen und wiederholtem Umschütteln noch 0,22 %. Von Natriumbutyrat löst Aceton in der Siedehitze nur etwa 0.04 %; nach einer Stunde trat nach öfterem Umschütteln eine flockige Ausscheidung ein; die Flüssigkeit enthielt noch etwa 0,02 % Butyrat. Aehnlich verhält sich Natriumpropionat. Von diesem werden in der Wärme etwa 0,05 gelöst, die sich beim Erkalten als trübe Flocken wieder völlig ausscheiden; die Lösung enthält dann

beinahe nichts mehr. Dass sich auf dieses Verhalten eine Scheidung, wenn auch keine scharf quantitative Trennung gründen liess, war hieraus wohl zu ersehen. Es wurde also zuerst ein Gemenge von Natriumvalerianat und Natriumpropionat der Trennung mittels Aceton unterworfen; der Erfolg war ein ganz günstiger zu nennen. Allerdings wurden die Salze zuvor nicht gelöst, wieder eingedampft und dann die Salzmasse mit Aceton extrahiert, sondern die in den trockenen Kolben gewogenen Salze direkt mit etwa 100 g Aceton eine Viertelstunde am Rückflusskühler ausgekocht und die Lösung erkalten gelassen; das Propionat, das mit in Lösung gegangen war, schied sich hierbei zum grössten Teile wieder ab.

Angewandte Mengen: Natriumisovalerianat 0,1321 g, Natriumpropionat 0,0918 g.

Durch Aceton wieder isoliertes Isovalerianat: 0,1356 g; das Plus war dem noch gelösten Propionat zuzuschreiben. Anders verhält sich die Sache, wenn z. B. von Isovaleriansäure und Buttersäure nicht die isolierten Salze, sondern ein Säuregemisch vorliegt, das erst neutralisiert und zur Trockne eingedampft wird. In diesem Falle sind natürlich die Körper so innig vermengt, dass eine Extraktion im Kolben so gut wie gar keinen Erfolg hat. Man schritt infolgedessen zur Soxhlet'schen Extraktionsmethode. Die Lösung der Natronsalze, etwa auf die Hälfte eingeengt, wurde mit Quarzsand versetzt, der zuvor auf folgende Weise gereinigt war. Käuflicher Quarzsand von schwach gelblicher Farbe wurde im hessischen Tiegel sechs Stunden lang sehr stark geglüht und heiss in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Das Auswaschen mit letzterem und schliesslich mit reinem Wasser wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe desselben keinen Rückstand mehr hinterliess. Dass diese Reinigungsmethode noch immer nicht genügte, wird das Folgende lehren.

Nachdem der Sand mit den möglichst fein verteilten Natronsalzen am Wasserbade und im Thermostaten völlig ausgetrocknet war, brachte man das Ganze in eine für den Soxhlet'schen Apparat passende Papierpatrone und zwar möglichst quantitativ. An der Schalenwandung hafteten selbst nach dem sorgfältigsten Reinigen immer kleine Salzreste, die ohne Anwendung von Flüssigkeit kaum zu entfernen waren; dies wurde dadurch erreicht, dass man die Schale mit angefeuchtetem Filtrierpapier auswischte und dies nach dem Trocknen mit extrahierte. Aus den kleinen Vertiefungen der Porzellanschale die letzten Salzreste zu entfernen, wäre kaum anders möglich gewesen. —

Die nun folgende, zehn Stunden andauernde Extraktion liess gleich zu Anfang im Kolben kleine Flocken erscheinen, die sich im

ferneren Verlauf noch etwas vermehrten — herrührend von sehr schwer löslichem Butyrat. Die Acetonlösung hatte während des Verlaufes eine tief weingelbe Farbe angenommen, die von nichts anderem, als vom Sande herrühren konnte. Das Resultat beim Wägen des Rückstandes der Acetonlösung (nach dem Abfiltrieren des Butyrats) zeigte eine etwa um 3 % zu reiche Ausbeute, ein Beweis dafür, dass der Quarzsand noch Körper enthielt, die durch Aceton ausziehbar waren. Zu diesem Zwecke wurde das ganze Quantum Sand (ca. 250 g) einer zehnstündigen Extraktion in zwei grösseren Soxhlet-Apparaten unterworfen und erstaunlicher Weise resultierten aus dem Sande noch etwa 2,8 % durch Aceton ausziehbare Substanzen.

Angewandte Mengen: Natriumvalerianat 0,1328 g, Natriumbutyrat 0,2312 g.

Nach zehnstündiger Extraktion resultierten 0,1369 g Natriumvalerianat. Der Grund dafür, dass das Plus der Ausbeute nicht dem Lösungsvermögen des Acetons gegenüber dem Butyrat entspricht, dürfte vielleicht in dem Gesättigtsein mit Valerianat zu suchen sein, obwohl ja Erfahrungen dafür sprechen, dass eine Lösung, die mit einem Körper gesättigt ist, wohl noch im stande ist, von einem zweiten aufzunehmen; wie sich jedoch die Dinge bei zwei so nahe beisammenliegenden Körpern wie Natriumbutyrat und Valerianat gestalten, bedürfte vielleicht noch der Aufklärung. Jedenfalls hätte die etwa 50 g betragende Acetonmenge ca. 0,02 g von dem Butyrat in der Kälte enthalten müssen.

Aehnlich günstig gestaltet sich die Trennung resp. Isolierung der Isovaleriansäure, wenn sie neben Butter und Capronsäure vorliegt.

Angewandte Mengen: 0,1628 g Natr. but. + Natr. capron., 0,1125 g Natr. val.

Isoliert wurden 0,1142 g Natr. val. Also auch hier nur sehr wenig Beeinflussung durch die beiden Begleiter. (Aceton löst in der Wärme etwa 0,06 % Natr. capron., in der Kälte scheidet es dasselbe beinahe vollständig wieder aus.)

In wie weit sind nun die bei der fraktionierten Dampfdestillation einerseits und die bei der Isolierung von Isovaleriansäure durch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze andererseits gemachten Erfahrungen für die Praxis verwendbar?

Zur Entscheidung dieser Frage schien die Untersuchung eines Butterfettes, wenigstens für den ersten Fall, ein günstiges Probeobjekt darzubieten. Die Isovaleriansäure musste freilich künstlich beigemischt werden.

In Arbeit genommen wurde Tafelbutter, die, wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgeht, den an sie gestellten Anforderungen in jeder Hinsicht entsprach.

1. Feststellung der Verseifungszahl nach Koettstorfer:

1. Versuch: 224 mg KOH
2. „ 229 „ „ } Mittel 224,5.

2. Die Feststellung der Reichert-Meissl'schen Zahl.

1. 30,15 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH
2. 29,00 „ $^1/_{10}$ Norm. KOH } Mittel 29,55 ccm $^1/_{10}$ Norm. KOH.

Diese Zahlen bewiesen, dass die Butter den an eine gute Sorte gestellten Anforderungen entsprach.

In Arbeit genommen wurden 100 g Butter, die nach dem Schmelzen und Filtrieren etwa 80 g reines, wasserfreies Butterfett lieferte. Dieses wurde nach der Sendtner'schen Methode in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben mit einer alkoholischen Kalilauge (25 g KOH in 70 %igen Alkohol gelöst) verseift. Nach etwa sechsstündigem Kochen am Rückflusskühler war eine völlig transparente und klar in Wasser lösliche Seife erzielt worden, von welcher nun der Alkohol durch Abdestillieren entfernt wurde; die letzten Reste desselben entfernte man nach Abnahme des Kühlers durch Einblasen von Luft in den Kolben unter fortgesetztem Erwärmen. Das Verjagen des Alkohols wird deswegen so sorgfältig ausgeführt, weil derselbe beim Freimachen der Säuren durch Veresterung hinderlich werden könnte.

Die also erhaltene nun ganz dicke Seife wurde in etwa $1^1/_2$ Liter Wasser gelöst und dieser Lösung etwa 60 ccm Schwefelsäure, verdünnt mit etwa 200 ccm Wasser, hinzugefügt. Hierbei schieden sich die festen Säuren auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, während letztere sich vollständig klärte.

In der bereits erwähnten Arbeit von Lerch über das Butterfett wurden die flüchtigen, d. h. die flüssigen Säuren, durch wiederholtes Behandeln des festen Säureteils mit Wasser isoliert. Diese Operation wiederholte er so lange, bis die festen Säuren nicht mehr den Geruch nach flüchtigen zeigten.

Für das von mir in Arbeit genommene kleinere Fettquantum dürfte wohl auch die Sendtner'sche Methode, nämlich diejenige der Destillation mit Wasserdampf hinreichend sein. Nach achtstündiger Destillation konnte angenommen werden, dass bestimmt das, was an flüchtigen Säuren vorhanden, übergegangen war. Die letzten Anteile des Destillates zeigten keine saure Reaktion mehr, führten aber ab und zu Partikelchen einer festen Säure mit über. Auf dem milchig getrübten Destillate schwammen ausser den genannten festen Anteilen auch einige Tropfen einer flüssigen Säure.

Die Isolierung dieser Säuren war nun die nächste Aufgabe. Lerch benutzte hierzu die Leichtlöslichkeit des butter- und capronsauren Baryts, die er hierdurch von C_8 und C_{10} im grossen und

ganzen zu trennen im stande war. Beide Partien trennte er dann wieder durch fraktionierte Krystallisation.

Um nun die Säuren mit C_4 und C_6 wirklich zu isolieren, benutzte ich die noch ziemlich leichte Löslichkeit beider in Wasser. Die nächst höhere Säure, Caprylsäure, gab mit Wasser geschüttelt in allen Verhältnissen milchige Trübungen der Flüssigkeiten; es war also nicht mehr von einer Lösung, sondern höchstens von einer sehr feinen Verteilung die Rede. Eine derartige feine Verteilung von reiner Caprylsäure in Wasser liess sich durch Schütteln mit Filtrierpapierstückchen vollständig von der Säure befreien, so dass die nun klare Flüssigkeit kaum mehr einen schwachen Geruch nach der Säure zeigte.

Die also gemachte Erfahrung auf mein milchig getrübtes Destillat angewendet, führte zu einem recht befriedigenden Resultate. Die ganze Menge von etwa 2.6 Liter Flüssigkeit wurde mit etwa 25 g klein zerschnittenen Filtrierpapiers kräftig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Durch Filtrieren mit nachfolgendem kräftigem Absaugen wurde eine vollständig klare Lösung von C_4 und C_6 erhalten, während die höheren Glieder in der Papiermasse enthalten waren.

Als nächste Aufgabe galt es, nun klar zu legen, dass in der Lösung wirklich nur Butter- und Capronsäure enthalten waren. Da, wie bereits bemerkt, ganz geringe Spuren reiner Caprylsäure dem damit geschüttelten Wasser eine ziemliche Trübung verliehen, konnten es jedenfalls keine bedeutenden Mengen obiger Säure sein, die mit in Lösung gegangen waren.

Die genannte Säurelösung, der Neutralisation mit Normal NaOH unterworfen und auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, ergab ein Salzquantum von 4,3 g.

Ein Teil hiervon in wenig Wasser gelöst und mit Chlorbaryumlösung versetzt, schied nach einigen Tagen einen Körper aus, der aus warzenförmigen Gebilden bestand, die ihrerseits wieder aus feinen Krystallnadeln zusammengesetzt waren. Seinem Hauptbestandteil nach war es capronsaurer Baryt, der etwas Krystallwasser zu besitzen schien. Die Analyse zeigte nämlich 36,63 % Ba im lufttrockenen Salze; derselbe Körper 2 Stunden bei 105° getrocknet, schloss sich ziemlich eng an das wasserfreie Ba-Capronat an: 37,21 % Ba, so dass dieses Verhalten so ziemlich mit den gemachten Erfahrungen übereinstimmt.

Es erübrigte nun noch die Buttersäure zu identifizieren. Beim weiteren Eindampfen der Flüssigkeit schieden sich verschieden zusammengesetzte Körper aus, die sich ihrem Ba-Gehalt nach als Gemenge von C_6 und C_4 erkennen liessen. Bei weiterem Einengen der Flüssigkeit konnte endlich reiner, buttersaurer Baryt konstatiert werden: 44,27 % Ba statt 44,05 % berechnet. Auch hier krystallisierte

das Baryumbutyrat ohne Krystallwasser. Im Filtrat war es nicht möglich, Essigsäure durch irgend eine Reaktion nachzuweisen. Wäre Essigsäure und Ameisensäure wirklich vorhanden gewesen, so dürfte dies jedenfalls in sehr kleinem Prozentsatz der Fall gewesen sein oder erst sekundär durch Zerfall höherer Verbindungen entstanden sein. Dass in meinem Destillate diese beiden Säuren nicht oder nur in Spuren vorhanden waren, beweist auch der Umstand, dass bei der Isolierung der Butter- und Capronsäure durch die Dampfdestillation auch nicht bei den ersten Fraktionen eine bedeutende Fehlerquelle durch eine niedere Säure mit so hoher Affinitätskonstante, wie sie Essigsäure besitzt, eintrat.

Dies kann aus der nun folgenden fraktionierten Destillation klar ersehen werden. Hierzu kamen ungefähr 2 g obiger Natronsalze zur Verwendung. Diese gebrauchten zu ihrer Zersetzung (aus der zur gesamten Neutralisation verbrauchten Na OH - Menge zu schliessen) etwa 15 cc Norm. H_2SO_4, welche auf etwa 8 Fraktionen verteilt wurden. Die Destillation wurde in der nämlichen Weise durchgeführt wie bei den reinen Säuren.

I. Fraktion:
2,05 ccm Norm. KOH; 0,3112 g Salz, gegen 0,3157 g Kaliumcapronat.

II. Fraktion:
2,15 ccm Norm. KOH; 0,3300 g Salz, gegen 0,3311 g Kaliumcapronat. Die beiden ersten Fraktionen bestanden also aus ziemlich reinem Capronat. Die nächsten 4 Fraktionen bilden das Uebergangsstadium zum Butyrat.

III. Fraktion:
3,1 ccm Norm. KOH, 0,4216 g Salz, gegen 0,3906 g Kaliumbutyrat und 0,4774 g Kaliumcapronat.

IV. Fraktion:
3,2 ccm Norm. KOH; 0,4112 g Salz, gegen 0,4032 g Kaliumbutyrat und 0,4928 g Kaliumcapronat.

V. Fraktion:
1,5 ccm Norm. KOH; 0,1908 g Salz, gegen 0,1890 g Kaliumbutyrat und 0,230 g Kaliumcapronat.

VI. Fraktion:
1,55 ccm Norm. KOH; 0,1976 g Salz, gegen 0,1952 g Kaliumbutyrat. Der Theorie bis auf einen kleinen Rest nahe gerückt.

VII. Fraktion:
0,5 ccm Norm. KOH; 0,0612 g Salz, gegen 0,063 g Kaliumbutyrat. Hier reagierte das Destillat auf weiteren H_2SO_4 Zusatz nicht mehr sauer.

Eine weitere zweite Destillation mit einer neuen Portion aus derselben Buttersorte hergestellten Natronsalzen, zeigte Resultate, welche

den Umschlag aus dem Capronat in das Butyrat noch deutlicher erkennen liessen; die gefundenen Zahlen finden sich in nachstehender Tabelle:

Fraktionen	Gewogene Salzmenge	Gegen reines Capronat	Gegen reines Butyrat	Anzahl der ccm $^1/_{10}$ KOH
1.	0,0927	0,0947	—	6,1
2.	0,1228	0,1232	—	8,0
3.	0,1226	0,1232	—	8,0
4.	0,1206	0,1232	—	8,0
5.	0,1456	0,1540	0,1260	10,0
6.	0,1996	—	0,2016	16,0
7.	0,2024	—	0,2016	16,0
8.	0,2020	—	0,2016	16,0
9.	0,2004	—	0,2016	16,0
10.	0,1016	—	0,1039	8,25

Nimmt man die ersten vier Fraktionen plus der Differenz von gewogener Salzmenge und theoretischem Kaliumbutyrat (0,1456—0,1260) = 0,0196 in der fünften als reines Capronat in Summa = **0,4839 g,** und die Fraktionen VI—X plus dem theoretischen Butyrat in Fraktion V in Summa = **1,0363 g** als reines Butyrat an, so würde sich für C_6 und C_4 ein Verhältnis von 1 : 2 ungefähr annehmen lassen. Diese Annahme findet auch noch eine Begründung in folgender Wahrnehmung:

Das erste geklärte Destillat, enthaltend Butter- und Capronsäure, bedurfte zur Neutralisation einer Menge von 1,456 g Na OH = 0,8186 g Na. Nach dem Eindampfen ergab sich ein Salzgewicht von 4,3 g. Nimmt man nun das Verhältnis zwischen C_4 und C_6 wie 2 : 1 an mit einem mittleren Molekulargewicht von 120, so ergiebt sich:

$$120 : 23 = 4{,}3 : x; = 0{,}8241 \text{ g Na}$$

gegen 0,8186 g wirklich zur Neutralisation verbrauchten Natriums, somit eine Differenz von 0,0055 g, welche so ziemlich ausser Betracht fällt.

Angefügt möge hier noch ein Versuch werden, der darthun sollte, dass es gelang, aus obigem Gemisch von Natrium-Butyrat und -Capronat ein künstlich beigemengtes Isovalerianat zu isolieren. Die Extraktion mit Aceton wurde in derselben Weise durchgeführt wie oben.

Angewandte Salzmenge von C_4 und C_6 0,1328 g,
Natr. isovalerianic. 0,0325 g,
Wieder isoliertes Nat. isovalerianic. 0,0946 g.

III.

Ueber die Aethylester der Palmitin- und Stearinsäure.

Zur Herstellung dieser Ester wurde nicht die auch von Heintz befolgte Methode, welche darin besteht, dass die alkoholischen Lösungen der Palmitinsäure und Stearinsäure mit Chlorwasserstoff gesättigt wurden, berücksichtigt, sondern die Esterbildung wurde durch Erhitzen der Säure in einer dreiprozentigen alkoholischen Salzsäure erreicht. Es erhöhen sich durch dieses Verfahren die Ausbeuten ganz erheblich. Man erreicht zwar keine quantitative Veresterung, wohl aber bis zu 80% der theoretischen Ausbeute. So wurden beim Palmitinsäureäthylester 76% der theoretischen Menge erhalten. Die Darstellung erfolgte durch zweistündiges Kochen der Palmitinsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge genannten Alkohols am Rückflusskühler. Heintz erhielt denselben durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Säurelösung in Form von langen flachen Nadeln; den Schmelzpunkt fand Heintz bei 24,2° liegend. Mein Palmitinsäureäthylester schmolz bei 24.0°, krystallisierend in Nadeln bis zu 1 cm Länge.

Bei dieser Gelegenheit sollte versucht werden, den Siedepunkt genannter Körper festzustellen. Versuche bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke waren wegen der leichten Zersetzlichkeit nicht von gewünschtem Erfolge. Angaben über die Siedepunkte liegen nicht in der Litteratur vor. Bei verändertem Drucke (10 mm) gelang es sehr leicht, den unzersetzten Ester überzudestillieren. Ausgeführt wurden diese Siedepunktsbestimmungen in einem Fraktionierkolben mit direkt angeschmolzener, gebogener Vorlage, welche durch Umwickeln mit Filtrierpapier und Aufträufeln von Wasser kühl gehalten wurde. Die Vorlage war durch ein Manometer direkt mit dem Aspirator verbunden. Die allmähliche Erwärmung des Kolbens geschah durch ein kleines Oelbad. —

Für Palmitinsäureäthylester wurde der Siedepunkt bei 10 mm Druck bei 184,5°—185,5° liegend gefunden. Das Destillat zeigte wieder einen Schmelzpunkt von 24°; somit war keinerlei Zersetzung eingetreten.

Der Stearinsäureäthylester ebenfalls von Heintz bereits dargestellt wie Palmitinsäureäthylester; Schmelzpunkt 33,7° (Annal. 84, 299 und 88, 292). Duffy giebt als Siedepunkt unter teilweiser Zersetzung des Körpers 224° an.

Die oben beschriebene Darstellungsweise bewährte sich auch bei diesem Ester wieder sehr gut. An Ausbeute wurden beinahe 80% erhalten. Die Krystallnadeln des Stearinsäureäthylesters waren kürzer und gedrungener als die des ersteren. Der Schmelzpunkt lag bei 33,5°. Auch hier gelang es, wieder einen ziemlich genauen Siedepunkt festzustellen: unter 10 mm Druck ging dieser Ester zwischen 199 und 201° unverändert über.

Einige Schmelzpunktbestimmungen, die mit Gemengen von Palmitin- und Stearinsäureestern ausgeführt wurden, in Vergleich gebracht mit den Veränderungen der Schmelzpunkte von gleichen Gemengen der beiden Säuren gaben auseinandergehende Zahlen. Heintz stellt eine Tabelle auf, die über die Schmelzpunktverschiedenheiten solcher Säuregemenge Aufschluss giebt. Während sich nach Heintz der Schmelzpunkt einer Stearinsäure, die mit 20% Palmitinsäure versetzt ist, von 69,2 auf 65° erniedrigt, also um 4°, finden wir für das nämliche Verhältnis auf die Ester von C_{16} und C_{18} angewandt, eine Erniedrigung von 33,5° (= Schmelzpunkt des Stearinsäureesters) auf 28°, d.h. um 5,5°. Für ein Mischungsverhältnis von 60 Teilen Stearinsäureester und 40 Teilen Palmitinsäureester findet eine Herabminderung von 33,5° auf 26,7°, also von 6,8° statt — für ein gleiches Gemenge aus den Säuren von 69,2 auf 60,5°, also um 8,9°. Gleiche Teile beider Ester gemengt, schmelzen bei 25,4°, somit 8,1° niederer als der Ausgangskörper — ein Gemenge gleicher Teile Palmitin- und Stearinsäure schmilzt um 12,6° niederer als Stearinsäure für sich. — Die Siedepunkte genannter Gemenge lagen für das Verhältnis:

80 (C_{18})-Ester	und	20 (C_{16})-Ester	bei	198,5°,
für 60	„	„ 40	„	„ 194°,
für 50	„	„ 50	„	„ 191,5°.

Es ist mir die angenehmste Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrat Professor Dr. A. Hilger, für die wohlwollende Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit entgegenbrachte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.